

S171614

Rec'd PCT/PTO 22 DEC 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/003040 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 220/06, C02F 1/56, C14C 9/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006291

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Juni 2003 (14.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 28 628.0 26. Juni 2002 (26.06.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäkerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): ISSBERNER, Jörg [DE/DE]; Mutschengweg 40 B, 47877 Willich-Neersen (DE). PÖSCHMANN, Rainer [DE/DE]; Fliehgraben 70, 47918 Tönisvorst (DE). FLOCKEN, Christian [DE/DE]; Neuer Weg 81, 47803 Krefeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/003040 A1

(54) Title: COPOLYMERS FOR AVOIDING DEPOSITS IN WATER SUPPLY SYSTEMS, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: COPOLYMERISATE ZUR VERMEIDUNG VON ABLAGERUNGEN IN WASSERFÜHRENDEN SYSTEMEN, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to copolymers made from monoethylenically unsaturated monomers with acid groups and a further hydrophobic monomer component for the prevention of inorganic and organic deposits in water supply systems. The invention further relates to a method for production of the above.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Copolymerisate aus monoethylenisch ungesättigten säuregruppentragenden Monomeren und einer weiteren hydrophoben Monomerkomponente zur Vorbeugung von anorganischen und organischen Ablagerungen in wasserführenden Systemen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Copolymerisate zur Vermeidung von Ablagerungen in wasserführenden Systemen, deren Herstellung und Verwendung

5 Die Erfindung betrifft Copolymerisate aus monoethylenisch ungesättigten
säuregruppentragenden Monomeren und einer weiteren hydrophoben
Monomerkomponente zur Vorbeugung von anorganischen und organischen
Ablagerungen in wasserführenden Systemen, sowie ein Verfahren zu deren
Herstellung.

10 Wasserführende Systeme wie Wasser- und Abwasserleitungssysteme, Kühl- oder
Heizkreisläufe, Kühlsmiermittelsysteme, Bohrspülungen oder
Produktionsprozeßwässer zum Stofftransport enthalten eine Vielzahl von
Mikroorganismen wie beispielsweise Bakterien der Art *Pseudomonas vesicularis*,
15 *Enterobacter cloacae*, *Citrobacter freundii* und *Enterobacter amnigenus*, die wegen der
in diesen Systemen anzutreffenden Bedingungen ein schnelles Wachstum aufweisen.
Durch die Vermehrung und den Stoffwechsel der Mikroorganismen kann es daher zur
Bildung von biologischen Massen, den sogenannten extrazellulären polymeren
Substanzen in diesen Medien kommen, die oftmals mit anorganischen polyvalenten
20 Kationen Gele ergeben und an Anlagenteilen haften.

Die Ablagerungen können in Rohrleitungen zu einem deutlichen Druckverlust führen,
der überproportional zur entstehenden Querschnittsverengung ist. Weiterhin können
diese Ablagerungen die Korrosion von Anlagenteilen beschleunigen, da in den Gelen
25 lokal die Konzentration an Sauerstoff, das Redoxpotential, der Salzgehalt und damit die
Leitfähigkeit zu der übrigen Umgebung unterschiedlich ist. Bilden sich aus derartigen
Ablagerungen größere Gebilde, besteht die Gefahr, dass diese abgelöst werden und zu
Störungen in Aggregaten und Produktionsmassen führen.

30 In Kühlkreisläufen stellen die Ablagerungen eine Isolierschicht dar, die den
Wirkungsgrad des Wärmeübergangs stark verringern können, da am Ort der
Ablagerung statt konvektiver ein diffusiver Wärmübergang stattfindet. Es sei darauf
hingewiesen, dass organische Beläge eine deutlich stärkere Isolierwirkung ergeben als
anorganische Beläge.

35 Von besonderer Bedeutung sind Mischungen aus organischen und anorganischen
Belägen, da organische Beläge gute Wachstums- und Lebensbedingungen in den
oberflächenreichen anorganischen Belägen vorfinden.

- 2 -

Insbesondere bei der Papierherstellung müssen diese biologischen Wachstumsvorgänge im Produktionsprozess verhindert werden, wozu zur Zeit Mikrobizide (Biozide, Slimicides) auf der Basis intensiv wirkender, toxischer Stoffe eingesetzt werden.

5

Neben den Problemen, die mit der sicheren Handhabung und dem Transport solcher toxischen Stoffe verbunden sind, und der Beschränkung der Wirkung auf den gewünschten Einsatzbereich ist es notwendig, mehrere dieser Mikrobizide in Kombination und im Wechsel nacheinander einzusetzen, um der Resistenz der 10 Mikroorganismen gegen das gerade eingesetzte Produkt zu begegnen. Zudem bedeutet die Abtötung von Mikroorganismen nicht gleichzeitig, dass diese aus dem System entfernt wurden. Oftmals bleibt tote Biomasse zurück, die für nachfolgende Mikroorganismen eine Nahrungsquelle darstellt. Die Ablagerungen sind gleichzeitig eine Barriere gegenüber Bioziden und können diese effektiv vor dem Eindringen 15 schützen. Daher ist es entscheidend, derartige Gele und Ablagerungen aus dem System zu entfernen.

In der WO 95/15296 werden Öl-in-Wasser-Emulsionen beschrieben, welche die Schleimbildung in wasserführenden Systemen verhindern. Die aufgeführten Öl-in- 20 Wasser-Emulsionen bestehen aus einer hydrophoben Phase (Ölphase), mindestens einem Emulgator und Wasser und in deren hydrophober Phase ein Wirkstoff enthalten ist, der ein acyclisches, monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen, insbesondere ein Terpenkohlenwasserstoff sein kann. Nachteilig ist, dass nur organische Beläge vermieden werden können und dass es sich um eine Emulsion handelt. Dem 25 Fachmann ist bekannt, dass Emulsionen je nach Handhabung, Lagertemperatur und Lagerdauer dazu neigen zu separieren, wodurch die Wirkung verloren geht.

Neben den organischen Ablagerungen durch mikrobielle Prozesse gibt es in den wasserführenden Systemen bei der Papierherstellung, insbesondere bei der 30 Verarbeitung von Altpapier und Recyclingpapier Ablagerungen bestehend aus Harzen und Klebstoffresten. Diese Ablagerungen können auch dann auftreten, wenn das System keine Mikroorganismen beinhaltet. Die negativen Auswirkungen auf die Anlagenteile und den gesamten Prozess sind analog den oben beschriebenen. 35 In der US 5,863,385 wird die Verwendung von Öl-in-Wasser-Emulsionen entsprechend der WO 95/15296 zur Behandlung von Maschinen zur Zellstoff-, Papier- und Kartonherstellung zur Reinigung dieser Aggregate von anhaftenden Verunreinigungen

aus natürlichen Harzen und/oder synthetischen Polymerisaten sowie die Verhinderung der Verschmutzung dieser Aggregate durch solche Verunreinigungen beschrieben.

US 5,916,857 beschreibt die Entfernung von klebrigen Harzrückständen an

5 Papiermaschinen durch Reinigungsmittel bestehend aus einer Mischung von aliphatischen Petroleumdestillaten, d-Limonen und aliphatischen Dicarbonsäureestern.

Neben den eben beschriebenen Ablagerungen organischer Herkunft und Zusammensetzung kann es in wasserführenden Systemen zu anorganischen

10 Ablagerungen kommen, die aus Salzen und Verbindungen des für die benutzen Prozesse verwendeten Wassers gebildet werden. Insbesondere sind hierbei die Chloride, Sulfate, Phosphate und Hydrogencarbonate der Erdalkalien zu nennen. Ein Teil dieser Kationen und Anionen kann unlösliche Salze oder Oxide/Hydroxide bilden, die bei Überschreitung des jeweiligen Löslichkeitsproduktes ausfallen. Insbesondere 15 die löslichen Hydrogencarbonate werden in der Hitze in Carbonate umgewandelt, wobei bei erhöhter Temperatur ein Teil der Calcium-Salze als schwerlösliches Calciumcarbonat ausfällt. Bei hohen Magnesium-Konzentrationen können auch Magnesiumcarbonate oder bei entsprechendem pH-Wert auch Hydroxide ausfallen. Ein bekanntes Belagsproblem in Abwasseranlagen ist auch die Bildung von 20 Magnesium-Ammonium-Phosphat. Weitere mögliche Ablagerungen bestehen aus Calciumsulfat, Silikaten und Phosphaten in verschiedensten Formen, welche entsprechend der Systembedingungen wie zum Beispiel pH-Wert, Temperatur und Grad der Übersättigung zur Belagsbildung neigen.

25 Im Bereich der Papierherstellung sind Beläge aus Calciumoxalat besonders hervorzuheben, da Oxalsäure im Holz vorkommt und während des Bleichprozesses durch oxidativen Abbau von Lignin und von Mono-, Oligo- oder Polysacchariden, wie z.B. Xylan gebildet wird.

30 Substanzen, die das Ausfallen von schwerlöslichen Verbindungen verhindern, sind dem Fachmann lange als sogenannte Härtestabilisatoren bekannt. Beispielsweise sind zu nennen: anorganische Polyphosphate, Ligninsulfonate, Naphthalinsulfosäure-Kondensationsprodukte, Phosphonsäuren, Aminomethylenphosphonsäuren, Phosphorsäureester, Phosphonocarbonsäuren sowie Polycarbonsäuren, 35 beispielsweise vom Typ der teilverseiften Polyacrylamide oder der Polymere bzw. Copolymeren von Acrylsäure. Nachteilig bei den genannten Substanzen ist, dass einige

dieser Komplexbildner toxisch sind und nur anorganische Ablagerungen vermieden werden können.

Neben Belägen aus gerade entstandenen unlöslichen anorganischen Verbindungen

5 können auch bereits im Kühlsystem vorhandene unlösliche Teilchen zu Belägen führen. Diese zweite große Gruppe der anorganischen Belagsbildner sind suspendierte Feststoffe, welche aus dem System resultieren oder durch die Luft bei offenen Kühlsystemen in das System eingetragen werden. Die suspendierten Feststoffe sedimentieren an Stellen mit sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten im System.

10 Der so entstehende Belag kann aus Korrosionsprodukten der Werkstoffe, eingewaschenen Stäuben und Feststoffen aus dem Zusatzwasser resultieren. Weiterhin können sich auch Ablagerungsgemische bilden, welche aus Sedimenten und Härteausfällungen bestehen.

15 Seit langem sind meist aus der Gruppe der Polymere Produkte bekannt, die die Funktion von Dispergiermitteln übernehmen, d.h. sie stabilisieren mikrodispers verteilte Feststoffpartikel gegen Sedimentation und Schlammbildung. Hier werden Polycarbonsäuren beispielsweise vom Typ der teilverseiften Polyacrylamide oder der Polymere bzw. Copolymeren von Acrylsäure mit verschiedenen Comonomeren sowie

20 Polystyrolsulfonate, Polyvinylsulfonate, quartäre Ammoniumverbindungen unverseifte Polyacrylamide und Polyalkylenglykole eingesetzt. Der Stand der Technik wird u.a. in folgenden Schriften offenbart:
EP 818423 A1, US 4455235, GB 2105319, GB 2152919.
Nachteilig ist, dass nur anorganische Ablagerungen wirkungsvoll vermieden werden

25 können.

Dem Fachmann ist bekannt, dass in wasserführenden Systemen die chemische Natur der Ablagerungen oft nicht exakt bekannt ist und durch jahreszeitliche klimatische Veränderungen schwankt. Durch die temperaturbedingte Konzentrationsschwankungen

30 der gelösten Gase variiert gleichzeitig der Gehalt an löslichen Härtebildnern. Auch die Konzentration von Mikroorganismen ist klimatisch bedingt jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen. So kann es sein, dass in einer Produktionsanlage jahreszeitlich bedingt unterschiedliche Ablagerungen vermieden werden müssen, das heißt unterschiedliche Maßnahmen getroffen werden müssen. In den Perioden der

35 Wetterumstellung Winter-Sommer und umgekehrt ist dies besonders kritisch.

Es hat daher auch nicht an Versuchen gefehlt, Ablagerungen gleichzeitig durch den Einsatz von Polymeren und Bioziden zu unterdrücken, wie in EP 892838 B1 oder WO 96/14092 beschrieben. Nachteilig ist auch bei dieser Methode die Handhabung von giftigen oder gefährlichen Bioziden.

5

In der US 5756624 werden Terpen-Terpolymere bestehend aus mindestens 10% Terpen und aus weiteren Monomeren aus der Gruppe der olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen und deren Estern, erhalten durch das Verfahren der Massepolymerisation, beschrieben. Nachteilig ist, dass bei der beschriebenen Polymerisation ohne Lösungsmittel u.a. hohe Temperaturen erreicht werden, wodurch eine unerwünschte Färbung des Produktes eintritt. Ferner sind die so erhaltenen Polymere nicht wasserlöslich, allenfalls dispergierbar. Es wird die Verwendung u.a. als Klebrigmacher für Klebstoffe und als Builder vorgeschlagen.

10 15 Gleiches gilt auch für die DE 43 32 806 A1, in der die vorgenannten Verwendungen ebenfalls aufgeführt sind. Diese Druckschrift beschreibt Copolymere aus Terpenen ohne konjugierte Doppelbindungen und Vinylverbindungen und/oder Dicarbonsäurensäuren mit einer C-C-Doppelbindung sowie deren Derivate als Comonomere, die vorzugsweise mittels einer radikalischen Massepolymerisation erhalten werden. Obgleich organische Flüssigkeiten, die die Eigenschaft besitzen, das Terpen-Copolymere oder die Comonomeren bzw. Monomeren bei Raumtemperatur zu lösen, als organische Lösungsmittel genannt werden, wird in dieser Druckschrift völlig auf die radikalische Massenpolymerisation als Herstellungsverfahren der dort beschriebenen Terpen-Copolymere abgestellt. Eine Herstellungsweise dieser Terpen-Copolymere mittels radikalischer Lösungspolymerisation in wässriger Phase wird nicht beschrieben. Vielmehr werden allgemein kationische und auch radikalische Lösungspolymerisationen als nachteilig dargestellt.

20 25 30 35 Lediglich in Wasser dispergierbare, nicht wasserlösliche Terpene enthaltende Copolymerisatdispersionen werden in der DE 35 36 931 A1 beschrieben. Maßgebliche Eigenschaft dieser dort genannten Copolymerisate ist ihre Eignung zur Verwendung in Bindemitteldispersionen, insbesondere für industrielle Beschichtungen, bei denen es auf eine geringe Wasseraufnahme bzw. Wasserquellung ankommt und mit häufiger oder längerer Wasserbelastung der Beschichtungen zu rechnen ist. Eine Verwendung dieser Terpene enthaltenden Copolymerisatdispersionen zur Vorbeugung von anorganischen und organischen Ablagerungen in wasserführenden Systemen wie z.B. in Brauch- oder Abwassersystemen, in Kühlkreisläufen, in

Meerwasserentsalzungsanlagen, in Umkehrosmoseanlagen, zur Aufarbeitung von Brackwasser, bei der Zuckergewinnung aus Zuckerrüben etc. ist aufgrund des vorgenannten Eigenschaftsprofil dieser Copolymerisate nicht möglich.

5 Radikalische Copolymerisationen von Terpenen mit Maleinsäureanhydrid sind auch in Eur. Polym. J., 24 (5), 453-6, 1988 beschrieben worden. Diese Reaktionen werden als Lösungspolymerisierungen, z.B. im Tetrahydrofuran Benzol, im Dioxan oder im Toluol durchgeführt. Diese teils giftigen und krebserzeugenden Lösungsmittel müssen anschließend mit beträchtlichem Aufwand entsorgt werden. Massenpolymerisierung
10 wird nicht beschrieben.

Aufgabe der Erfindung war es daher, zur Vorbeugung der Ablagerungsbildung in wasserführenden Systemen Stoffe bzw. Zusammensetzungen und Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die gegenüber den bekannten bisher eingesetzten Mitteln
15 keine Toxizität aufweisen, leicht aus einfach zugänglichen Komponenten herstellbar sind und über längere Zeiten ohne Funktionsverlust lagerbar sind. Aufgrund der Anwendung in wasserführenden Systemen sollte die Löslichkeit in Wasser gegeben sein. Die Wirksamkeit soll sowohl gegen anorganische als auch organische Ablagerungen und insbesondere auch gegen Kombinationen aus beiden Ablagerungen
20 wirksam sein. Ferner sollte eine zuverlässige Verhinderung der Sedimentation von Feststoffen unter den gegebenen Systembedingungen zuverlässig erreicht werden. Neben dieser stabilisierenden und dispergierenden Wirkung sollten die Stoffe bzw. Zusammensetzungen ihre Wirksamkeit gleichmäßig und unabhängig von
jahreszeitlichen Temperaturschwankungen erfüllen.

25 Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung wasserlöslicher Copolymerisate aus

a) monoethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren und
30 b) mindestens einer der folgenden, eine ungesättigte Doppelbindung enthaltenden copolymerisierbaren hydrophoben Komponenten
b1) ein acyclisches, monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen,
insbesondere ein Terpenkohlenwasserstoff
b2) ein ungesättigter, offenkettiger oder zyklischer, normaler oder isomerer
35 Kohlenwasserstoff mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen

b3) ein ungesättigter Fettalkohol oder eine ungesättigte Fettsäure mit jeweils 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und deren Ester und Amide mit gesättigten aliphatischen Alkoholen, Aminen und Säuren,

5 dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate durch radikalische Copolymerisation der Komponenten a) und b) in wässriger Phase gebildet werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind, im Vergleich zu den Produkten des Standes der Technik überraschend gut wasserlöslich, die Lösungen sind farblos und 10 klar. Sie können nicht nur die Bildung von sowohl anorganischen als auch organischen Belägen verhindern, sondern weisen auch ein deutlich verbessertes Eigenschaftsniveau gegenüber den reinen Polyacrylaten bei der Verhinderung anorganischer Beläge auf. Insbesondere sind die Produkte auch zur Verhinderung gemischt organisch/anorganischer Beläge geeignet.

15 Darüber hinaus sind die beschriebenen Produkte auch zum Einsatz gegen Mikroorganismen in wässrigen Systemen wie beispielsweise bei der Zuckerherstellung aus Zuckerrüben oder wässrigen Kreisläufen der Papierherstellung oder in Kläranlagen hervorragend geeignet.

20 Erfindungsgemäß einzusetzende, säuregruppentragende, ungesättigte Monomere a) sind Monocarbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Vinylsäure, Maleinsäurehalbester, Maleinsäurehalbamide, Dicarbonsäuren wie beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, 25 Sulfonsäuren wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure, sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze. Bevorzugt werden die Monocarbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und die Sulfonsäuren aus der Gruppe Vinylsulfonsäure, (Meth)allylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methyl-1-30 propansulfonsäure ausgewählt.

Besonders bevorzugt sind von den Monocarbonsäuren Acrylsäure sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze und deren Gemische. In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform werden Monocarbonsäure und Sulfonsäuregruppen enthaltende 35 Monomere sowie deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze zusammen eingesetzt, wobei der Anteil der sulfonsäuregruppenhaltigen Monomere 0,1 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.% beträgt.

Die Säuregruppen in den erfindungsgemäßen Copolymerisaten sind im Allgemeinen zu 1 bis 75 %, bevorzugt zu 2 bis 50 % und besonders bevorzugt zu 5 bis 30 % neutralisiert. Sie liegen bevorzugt als Alkali- oder Ammoniumsalze vor.

5

Beispielhaft sind als hydrophobe Komponenten b) für b1) zu nennen:

Natürliche und synthetische Terpene, beispielsweise Pinene wie alpha-Pinen und beta-Pinen, Terpinolen, Limonen (Dipentene), beta-Terpinen, gamma-Terpinen, alpha.-Thujene, Sabinene, delta.-sup.3 - carene, Camphen, beta-Cadinen, beta.-

- 10 Caryophyllene, Cedrene, Bisalbone wie alpha.-Bisalbone, beta.-Bisalbone, gamma-Bisalbone, Zingiberene, Humulen, (alpha.-Caryophyl-1ene), alpha-Zitronellol, Linalool, Geraniol, Nerol, Ipsenol, alpha-Terpineol, D-Terpineol-(4), Dihydrocarveol, Nerolidol, Farnesol, alpha.-Eudesmol, beta-Eudesmol, Zitral-, D-Citronellal, Carvon, D-Pulegone, Piperitone, Carvenone, Bisabolene, beta-Selinene, alpha-Santalene, Vitamin A,
- 15 Abetinsäure und Mischungen dieser Mittel, sowie Extrakte aus natürlichen Vorkommen wie beispielsweise Orangenterpen. Von Terpenen werden bevorzugt: Pinene, Nerol, Citral- und Citronellal, Camphen, Limonen/Dipentene und Linalool. Besonders bevorzugt werden Limonen/Dipentene und Pinene.

- 20 Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe b2) sind beispielhaft zu nennen:

einfach ungesättigte lineare n-Alkene bzw. Monoolefine, verzweigte Isoalkene sowie Cycloalkene, alle vorgenannten Verbindungen mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere n-Alkene mit endständiger Doppelbindung (α -Olefine) wie z.B. 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen,

- 25 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Eikosen, 1-Triakonten sowie alle vorgenannten Alkene/Olefine mit innenständiger Doppelbindung.

Beispielhaft sind für b3) zu nennen:

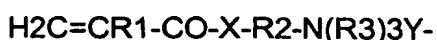
ein Fettsäuremonoalkylester, ein Fettsäureamid oder ein Fettsäuremonoalkylamid einer

- 30 ungesättigten Fettsäure, ein Mono- oder Polyester einer ungesättigten Fettsäure mit Polyolen, ausgenommen Polyethylenglykole, ein Mono- oder Polyamid von ungesättigten Fettsäuren und aliphatischen Polyaminen mit zwei bis sechs Stickstoffatomen, Ölsäure, Ölsäureoctylester, Glycerinmono- und -trioleat, Sorbitanoleate. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die Fettalkohol- bzw.
- 35 Fettsäureeinheit 8 bis 30 Kohlenstoffatome auf.

Als besonders bevorzugte copolymerisierbare Komponente b) werden ein acyclisches Terpen und/oder ein monocyclischer und/oder bicyclischer Terpenkohlenwasserstoff verwendet.

5 Der Anteil der Komponente b) im Copolymerisat liegt im allgemeinen bei 0,001 bis 50 Gew.%, bevorzugt bei 0,01 bis 30 Gew.% und besonders bevorzugt 0,2 bis < 20 Gew.%.

Zur weiteren Modifizierung der Polymereigenschaften können optional neben den oben 10 genannten Monomeren bis zu 40 Gew.% weitere, im wässrigen Polymerisationsansatz lösliche Comonomere c) wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, (Meth)allyl-alkoholethoxylate und die Mono(Meth)acrylsäureester von Alkoholen oder Ethoxylaten wie beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Methoxypolyethylenglycol(meth)acrylat, verwendet werden. Als weitere geeignete 15 Monomere seien beispielweise genannt:
N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid und N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, wobei N,N-Dimethylaminoethylacrylat und N,N-Dimethylaminopropylacrylamid . bevorzugt Verwendung finden. Auch Monomere entsprechend der folgenden Formel 20 sind erfindungsgemäß als Komponente c) einsetzbar:



in der R1 = H, CH3

25 R2 = C2 - C4-Alkylengruppe
R3 = H, C1 - C4-Alkylgruppe
X = O, NH
Y = Cl, SO4,

30 Durch Hydrolysereaktionen können aus diesen weiteren Comonomeren nach der Polymerisation gegebenenfalls Säuregruppen gebildet werden.

Die gewichtsmittleren Molekulargewichte Mw der erfindungsgemäßen Copolymerisate liegen in einem Bereich kleiner oder gleich 500.000 g/mol, bevorzugt kleiner oder gleich 35 100.000 g/mol und besonders bevorzugt zwischen 1.000 und 10.000 g/mol.

- 10 -

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerivate, dass dadurch gekennzeichnet ist, dass die Herstellung der wasserlöslichen Copolymeren durch radikalische Polymerisation der Monomerkomponenten in wässriger Phase erfolgt.

5

Die Konzentration der Monomeren im wässrigen Polymerisationsansatz beträgt üblicherweise 10 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.%.

Die sauren Monomerbestandteile a) können vor der Polymerisation teil oder voll
10 neutralisiert werden, wobei vorzugsweise 1 bis 50%, besonders bevorzugt 5 bis 20%
der Monomere a) neutralisiert werden. Zur Neutralisation werden bevorzugt solche
Basen eingesetzt, die keinen negativen Einfluss auf die spätere Polymerisation haben.
Bevorzugt wird Natron- und/oder Kalilauge und/oder Ammoniak, besonders bevorzugt
Natronlauge, eingesetzt. Prinzipiell können aber auch andere Basen, wie etwa
15 aliphatische Amine oder aliphatische Aminoalkohole Verwendung finden.

In einer weiteren Ausführungsform werden die sauren Monomere vor der
Polymerisation nicht neutralisiert. Falls gewünscht kann die Neutralisation dann nach
der Polymerisationsreaktion erfolgen.

20

Die Monomerbestandteile b) werden in einer bevorzugten Ausführungsform des
Verfahrens als Öl-in-Wasser-Emulsion dem Polymerisationsansatz zugeführt. Der
Anteil der Ölphase in der Öl-in-Wasser-Emulsion beträgt 1 bis 90 Gew.-%,
vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-% der
25 Gesamtemulsion. Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Emulsionen,
insbesondere stabiler Öl-in-Wasser-Emulsionen ist bekannt, z.B. aus der WO
95/15296. Hierzu wird die Ölkomponeute in Wasser mittels geeigneter bekannter Öl-in-
Wasser-Emulgatoren emulgiert. Die Auswahl der Emulgatoren erfolgt nach den für den
Fachmann bekannten Kriterien.

30

Für die Polymerisation der erfindungsgemäßen Copolymeren in wässriger Phase
kommen mehrere Verfahren in Frage, z.B. Lösungspolymerisation, inverse
Emulsionspolymerisation und inverse Suspensionspolymerisation. Bevorzugt wird die
Lösungspolymerisation durchgeführt. Die Lösungspolymerisation kann in
35 kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Weise erfolgen.

Die Monomerlösung wird vor dem Start der Polymerisation bei der adiabatischen Lösungspolymerisation auf eine Temperatur von unter 30°C, bevorzugt unter 20°C heruntergekühlt.

- 5 Die Polymerisation kann durch verschiedene Bedingungen initiiert werden, wie z.B. durch Bestrahlung mit radioaktiven, elektromagnetischen oder ultravioletten Strahlen oder durch Redoxreaktion zweier Verbindungen, wie z.B. Natriumhydrogensulfit mit Kaliumpersulfat oder Ascorbinsäure mit Wasserstoffperoxid. Auch der thermisch ausgelöste Zerfall eines sogenannten Radikalstarters wie beispielsweise
- 10 Azobisisobutyronitril, Natriumperoxidisulfat, t-Butylhydroperoxid oder Dibenzoylperoxid ist als Polymerisationsstart einsetzbar. Ferner ist die Kombination von mehreren der vorgenannten Methoden möglich. Bevorzugt werden wasserlösliche Initiatorkomponenten eingesetzt.
- 15 Dem Stand der Technik ist hierzu ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen, Art und Menge der Initiatoren als auch der Nachkatalysatoren zu entnehmen.

Zur Einstellung des gewünschten Molekulargewichtes der Polymerisate kann es erforderlich sein, in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern, d.h. üblichen kettenabbrechenden Substanzen, zu polymerisieren. Geeignete Molekulargewichtsregler umfassen beispielsweise Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Hydroxylamin sowie dessen Sulfat, Chlorid oder Phosphat; SH-Gruppen enthaltene Verbindungen wie

- 25 Thioglykolsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptohexanol, Thiomaleinsäure, Thiophenol, 4-tert.-Butylthiophenol, n-Dodecalmercantan und/oder tert.-Dodecylmercantan. Weitere Beispiele für Polymerisationsregler sind Allylalkohol, Butenol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Glykol, Glycerin, Pentaerythrit, hypophosphorige Säure und deren Salze,
- 30 wie z.B. Natriumhypophosphit. Die Polymerisationsregler werden sofern ihr Einsatz erforderlich ist, in Mengen bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt. Vorzugsweise polymerisiert man in Gegenwart von 0,5 bis 15 Gew.-% eines SH-Gruppen enthaltenen Polymerisationsreglers, bezogen auf die Monomeren.
- 35 Die Zugabe der Monomerkomponenten in den Polymerisationsansatz kann in der Weise erfolgen, dass entweder alle Monomere vorgelegt werden oder aber getrennt oder gemischt völlig oder teilweise dosiert werden. Die Wahl des geeigneten

Verfahrens richtet sich u.a. nach der Konzentration der Monomere im Polymerisationsansatz, der Größe des Polymerisationsansatzes und der Geschwindigkeit, mit der die Komponente b) in das Copolymer eingebaut wird.

5 Es kann für die Einpolymerisation der Komponente b) von Vorteil sein, wenn dem Polymerisationsansatz Emulgatoren zugesetzt werden.

Der pH-Wert der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehenden Polymerlösungen wird mit geeigneten Basen wie z.B. Natronlauge, Kalilauge eingestellt
10 zwischen 1 bis 10, bevorzugt 3 bis 7 und besonders bevorzugt zwischen 2,5 und 3,5.

Die erfindungsgemäße Copolymerisation in wässriger Phase verläuft in einfacher und problemloser Weise und führt zu klaren Lösungen, die direkt ohne Isolierung des Polymers verwendet werden können. Im Gegensatz dazu werden in den im Stand der
15 Technik beschriebenen aufwendigen Verfahren der Polymerisation in umweltbelastenden organischen Lösemitteln bzw. in Massepolymerisationsverfahren Copolymeren erzeugt, die stark verfärbt, nicht löslich und allenfalls in Wasser dispergierbar sind.

20 **Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate**

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Copolymerisate bzw. Copolymerisatlösungen werden als solche oder in Verdünnung mit Wasser oder Wasser und/oder Lösungsmittelhaltigen Mischungen eingesetzt. Die Zugabe des Copolymers in das
25 wasserführende System kann beliebig gewählt werden, vorzugsweise erfolgt die ein- oder mehrfache oder kontinuierliche Zugabe an den Punkten, wo eine hohe Belastung durch Mikroben oder deren Stoffwechselprodukte eintritt. Eine hohe Mikrobenbelastung tritt beispielsweise bei der Papierherstellung, bei Stoffzuflüssen aus Altpapieranteilen oder anderen Recycling-Materialien auf.

30 In Kühlsystemen erfolgt die Zugabe entweder zum System direkt oder zum Zusatzwasser. Der Einsatz findet in offenen und geschlossenen Kühlkreisläufen bei unterschiedlichen Eindickungszahlen, speziell zwischen 1 und 15, wobei die Temperaturen je nach Klimabedingungen und Verfahren zwischen 5 und 250 °C liegen
35 statt. Der pH -Bereich in diesen Anwendungen beträgt ca. 4 bis 12, die Zugabemenge an den erfindungsgemäßen Copolymeren beträgt 0,1 bis 5000 ppm, vorzugsweise 0,5

- 13 -

bis 1000 ppm und besonders bevorzugt von 1 bis 100 ppm, bezogen auf das wasserführende System.

Werden die erfindungsgemäßen Copolymerisate im Bereich der Papierherstellung

5 eingesetzt, ist der Gehalt der Komponente b) bevorzugt >10%, für Anwendungen im Bereich Kühlwasser liegt er bei <10%, bevorzugt < 5% und besonders bevorzugt < 1%.

Ein weiteres Einsatzgebiet derartiger Substanzen ist die Dispergierung und Mahlung der verschiedenen anorganischen Pigmente für die Papierindustrie und die

10 Keramikindustrie, die Baustoffindustrie (z.B. farbiger Beton) und die chemische Industrie. Auch in der Farbstoffherstellung werden Dispergatoren für eine Vielzahl von Produkten verwendet.

So werden etwa 0,1 bis 5 Gew.% Dispergiermittel, bezogen auf das Pigment, zur

15 Dispergierung und Mahlung eingesetzt; beispielsweise bei der Dispergierung von Kaolin oder CaCO₃, wobei die pH-Werte zwischen 6 und 10 liegen und sogenannte Slurries mit 50 bis 80 Gew.% Pigmentgehalt hergestellt werden. Die Slurries weisen einen Viskositätsbereich auf, der bevorzugt zwischen 200 bis 1500 mPa s liegt.

20 Bei der Farbstoff-Mahlung/Dispergierung werden deutlich höhere Dispergatormengen benötigt. So werden bei Dispersionsfarbstoffen 10 bis 50 % Dispergator, bezogen auf den Farbstoffanteil, eingesetzt. Mit den erfindungsgemäßen Copolymeren wird eine Viskosität erreicht, die das Pumpen der Slurries im Sprühtrocknungsprozeß erleichtert.

25 Ein weiteres Einsatzgebiet der Produkte ist die Verhinderung von Belägen in kommunalen und industriellen Kläranlagen. Der pH – Wert in diesen Anwendungen liegt bei ca. 4 bis 12, die Dosierung des beträgt 0,1 bis 2000 ppm, vorzugsweise 0,5 bis 500 ppm und besonders bevorzugt von 2 bis 100 ppm, bezogen auf das wasserführende System. Die Temperaturen sind je nach Klimabedingungen und

30 Verfahrensparametern unterschiedlich und können bis ca. 100°C betragen.

In Wasch- und Reinigungsmitteln werden die erfindungsgemäßen Copolymeren vorteilhaft innerhalb des Builder/Cobuilder-Systems eingesetzt.

35 Im Bereich der Textilindustrie werden die erfindungsgemäßen Copolymeren bei der Vorbehandlung von Textilien, der Bleiche, der Färbung, der Nachwäsche und Ausrüstung und als Schlichte verwendet.

In der Lederindustrie lassen sich die erfindungsgemäßen Copolymeren sowohl bei der Behandlung der rohen Tierhäute als auch bei der Gerbung und der Nachgerbung der Leder einsetzen. Bei der Gerbung der Leder bewirken die Copolymeren eine

5 Steigerung der Chromaufnahme durch das Leder, in der Nachgerbung wirken sie vorteilhaft auf die Färbung, Fülle und Narbenfestigkeit.

Für bestimmte Anwendungen hat es sich als Vorteilhaft erwiesen, den erfindungsgemäßen Copolymerlösungen weitere Mengen an Terpenen, vorzugsweise

10 in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion zuzusetzen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert:

Testmethoden:

15 1. Prüfung der Dynamischen Scale Inhibierung
Die Messung wird mit einem sogenannten P.M.A.C (Pressure Measurement and Control Unit) durchgeführt.

20 Ein konstanter Volumenstrom von 2 [l/h] einer stöchiometrischen Mischung einer Lösung von Calciumchlorid-dihydrat bzw. Natriumhydrogencarbonat in VE-Wasser (berechnete Calciumhärte: 30 °dH) wird durch eine in einem Heizbad von 90 [°C] befindliche spiralförmige Metallkapillare (Länge: 1 [m], Innendurchmesser: 1,1 [mm]) geleitet. Beide Lösungen werden erst direkt vor der Kapillare zusammengeführt. Das

25 Antibelagmittel wird dabei vor Beginn des Versuches der Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt.

Begonnen wird die Versuchsreihe mit einer Dosierung von 4,5 ppm Antibelagmittel (bezogen auf Trockensubstanz). Die Versuchszeit beträgt eine Stunde. Sobald sich

30 Beläge an den Innenwänden der Metallkapillare bilden, nimmt ihr Innendurchmesser ab. Da die Pumpen aber einen konstanten Volumenstrom fördern, steigt der Druck vor der Metallkapillare an. Die Änderung des Druckes wird fortlaufend gemessen und mittels Schreiber aufgezeichnet. Hat sich nach der Versuchszeit keine Belagsbildung eingestellt, so wird ein weiterer Versuch mit einer reduzierten Dosierung durchgeführt.

35 Ziel ist die Ermittlung der Dosierung bei der eine Belagsbildung erreicht wird. Die Versuche dienen dem Produktvergleich, d.h. die Versuche der zu vergleichenden Produkte müssen mit der gleichen Kapillare durchgeführt werden. Für die

- 15 -

Versuchsreihe mit einem oder mehreren Produkten wird ein sogenanntes Standardprodukt ausgewählt, auf die die Ergebnisse der Versuchsreihe bezogen werden. Dazu werden Versuche mit diesem Standardprodukt mit den in Frage kommenden Dosierungen durchgeführt.

5

Der zum Vergleich herangezogene Scaling – Quotient berechnet sich nach: Druck des Produktversuches nach 40 Minuten dividiert durch Druck des Standardversuches nach 40 Minuten. Selbstverständlich müssen beide Versuche mit der gleichen Dosierung durchgeführt sein.

10

2. Bestimmung des relativen Dispergiervermögen gegenüber Kaolin (DVK)

Die Prüfmethode dient der Bestimmung des Dispergiervermögens von Polyelektrolyten gegenüber Schmutzteilchen in Kühlwasserkreisläufen.

15 Durchführung: In einem Becherglas werden 1,170 g Kaolin (10.000 ppm) eingewogen und mittels Pipette 116 ml entionisiertes Wasser zugegeben. Anschließend wird mit einem Magnetrührer bei ca. 600 U/min 10 Minuten lang dispergiert. Dabei wird der pH-Wert mit 4%iger NaOH auf 8,5 eingestellt. Bei laufendem Magnetrührer werden 19 ml 20 mit einer Pipette entnommen und bis zur Höhe von 13 cm in ein Reagenzglas gefüllt. Anschließend wird sofort mit einer 2-ml-Spritze mit Kanüle ca. 1,5 ml der Dispersion entnommen. Dabei ist die Spitze der Kanüle ca. 9 bis 10 cm vom oberen Reagenzglasrand, d.h. ca. 6 bis 7 cm vom oberen Flüssigkeitsrand einzutauchen. Von 25 der entnommenen Probe wird sofort 1,000g in ein Becherglas eingewogen und mit entionisiertem Wasser verdünnt. Die Extinktion dieser Probe wird gemessen (Nullprobe, Dispersion ohne Dispergator zur Standzeit 0). Die restliche Dispersion erhält einen Dispergatorzusatz von 20 ppm Trockensubstanz.

30 Man lässt die Proben 5 Stunden stehen und entnimmt dann wie oben schon beschrieben je eine Probe von ca. 1,5 ml und verdünnt in der gleichen Weise. Auch von diesen Proben wird sofort die Extinktion bei 450 nm gemessen (Probenwert).

Auswertung: Das relative Dispergiervermögen nach einer Standzeit von 5 Stunden ergibt sich durch Vergleich mit der Nullprobe, welche gleich 100% gesetzt wird. Die Probenwerte betragen dann x%.

35

- 16 -

3. Apparatur zur Testung auf organische Beläge

Durchflusszelle:

Die Messung der Wirksamkeit der Vermeidung von organischen Belägen erfolgt mit 5 einer Durchflusszelle anhand der Auswertung der Ablagerungen, die auf einem Stahl-Prüfkörper entstehen und soll die Verhältnisse in einer Anlage zur Herstellung von Papier repräsentieren:

Der Aufbau besteht aus einem 250 ml Erlenmeyer Becherglas, das auf einem Schüttelapparat (Bezeichnung GFL 3031) mit 160 Umdrehungen pro Minute bewegt 10 wird. Das Becherglas wird mit der wässrigen Lösung befüllt und bei 45°C temperiert. In das Becherglas ragen die beiden Enden eines Silicon-Schlauches (4 x 7 mm). Mittels einer Pumpe (Watson Marlow 313 S) wird im Schlauch ein Volumenstrom von 80 Milliliter pro Minute eingestellt. Das gesamte im Kreislauf befindliche Volumen beträgt 15 50 ml. In der Mitte des Schlauches befindet sich ein Silicon-Schlauchteil von 10 x 15 mm in der ein Prüfling (15 mm im Durchmesser und 2mm Dicke, aus rostfreiem Stahl, HAST AISI 316L) eingebracht ist.

Während des Versuches wird das gesamte System bei einer Temperatur von 45°C gehalten. Vor jedem neuen Versuch werden die Systemkomponenten gründlich gereinigt. Es kommt das in der jeweiligen Papieranlage vorherrschende Wasser zu 20 Anwendung. Zunächst werden 200 ppm der in den Beispielen bzw. Versuchsbeispielen beschriebenen Polymerisate dem Wasser (Fabrik Stora Enso Inkeroinen, entnommen am 10.01.2002, Nahrungsmittelverpackungen und graphic board, teilweise gecoated, 30 % reject and 70 % TMP, pH des Wassers 6,5; Prozesstemperatur 50 bis 55°C) zugefügt und für 20 Stunden unter Durchfluss in der Durchflusszelle belassen. Nach 25 einer weiteren Zugabe von 200 ppm wird eine weitere Stunde in der Durchflusszelle belassen. Anschließend werden die Prüflinge unter einem Raster-Elektronen-Mikroskop und/oder einem Epifluoreszenzmikroskop betrachtet und jeweils gegeneinander auf Anzahl, Größe und Gestalt der Ablagerungen verglichen. Es erfolgt eine Aufstellung derart, dass die sauberste Probe mit 1, die nächst saubere mit 2 usw. 30 bezeichnet wird.

Hierbei ist zu beachten, dass in einer Vergleichsversuchsreihe dasselbe Wasser zur gleichen Zeit und unter gleichen Bedingungen untersucht wird.

- 17 -

4. Bestimmung der Dispergierwirkung von Dispergatoren in Pigment-Slurries

Diese Methode dient der Bestimmung der erforderlichen Dispergiermittelmenge für eine Pigmentslurry von vorgegebenem Pigmentgehalt (ca. 30 bis 80%) und pH-Wert.

5 In ein 600-ml-Becherglas werden 166 g deionisiertes Wasser mit der gewünschten Menge an Dispergierhilfsmittel und NaOH zur pH-Einstellung gegeben. Unter Rühren bei 4000 min^{-1} werden 434 g Pigment portionsweise eingestreut. Nach Eintragen der Gesamtmenge an Pigment wird 15 min lang bei einer Drehzahl von 5000 min^{-1}

10 weitergerührt. Es stellt sich ein Feststoffgehalt von ca. 73% in der Slurry ein. Nach der Rührzeit von 15 min wird die Probe auf Feststoffgehalt mit dem Infrarottrockner geprüft und danach die Probe auf 25°C temperiert. Anschließend erfolgt die Viskositätsmessung der Slurry mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 100 min^{-1} . Es empfiehlt sich, diesen Test mit ca. 4 verschiedenen Dispergiermittelkonzentrationen

15 durchzuführen, um die optimale Dosierung zu bestimmen.

Eine Probe der Dispersion wird mit deionisiertem Wasser 1:9 verdünnt und der pH-Wert gemessen.

5. Bestimmung der Eignung eines Mahl-/Dispergierhilfsmittels zur Herstellung von Pigmentslurries

Als Prüfgerät dient die Laborpermühle „Dyno-Mill KDL-Spezial“.

Man dispergiert eine Mischung aus 638 g deionisiertem Wasser mit der gewünschten Menge an Mahl-/Dispergiermittel und NaOH zur pH-Einstellung mit einem

25 Labordissolver vor. Der resultierende Feststoffgehalt der Slurry liegt hier bei etwa 75 Gew.%.

Danach wird das Produkt in die Laborpermühle überführt und die Mühle und Pumpe gestartet. Man registriert die Scheibengeschwindigkeit in m/s und die Mahldauer. Nach dem Ablauf der gewählten Zeit wird die Slurry auf 20°C temperiert, in den Dissolver

30 überführt und 2 min bei 1000 min^{-1} gerührt. Danach erfolgen Viskositätsmessung mit dem Brookfield-Vikosimeter und Messung des pH-Wertes in 10%iger Verdünnung.

Am Schluss wird die Teilchengrößenverteilung mit einer Sedimentationswaage (Sedigraph) bestimmt.

Beschreibung der Versuche:**Vergleichsbeispiel 1**

5 70 g Orangenterpen, 5,0 g Hexadecanol, 30 g eines 75%igen Paraffinsulfonats, 7 g eines mit 20 Mol Ethylenoxid umgesetzten Oleylalkohols und 5 g eines mit 3 Mol Ethylenoxid umgesetzten Laurylalkohols werden homogen aufgeschmolzen und anschließend unter Rühren auf 85°C erwärmt. In diese Lösung werden 383 g einer 27%igen wässrigen Lösung einer Homopolyacrylsäure (Mw 2500) langsam 10 eingegossen. Bezogen auf die eingesetzte Menge des Terpens lassen sich mittels Head-Space-GC 90% freies Terpen im Produkt nachweisen.

Vergleichsbeispiel 2

15 70 g Orangenterpen, 5,0 g Hexadecanol, 30 g eines 75%igen Paraffinsulfonats, 7 g eines mit 20 Mol Ethylenoxid umgesetzten Oleylalkohols und 5 g eines mit 3 Mol Ethylenoxid umgesetzten Laurylalkohols werden homogen aufgeschmolzen und anschließend unter Rühren auf 85°C erwärmt. In diese Lösung werden 383 g 20 vollentsalztes Wasser eingegossen. Die so erhaltene Emulsion wird mit 348,84 g einer 30%igen wässrigen Lösung einer Homopolyacrylsäure (Mw 2500) bei Raumtemperatur gut durchmischt. Bezogen auf die eingesetzte Menge des Terpens lassen sich mittels Head-Space-GC 90% freies Terpen im Produkt nachweisen.

25

Beispiel 1

In einem Polymerisationskolben(mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler) werden 73,55 g Wasser, 150,0 g Acrylsäure (AcS) und 225 g einer Orangenterpen-in-30 Wasser-Emulsion nach WO 95/15296 (Terpen - Emulsion B) vorgelegt, eine Stunde Stickstoff durchgeleitet, mit 5,7 g Natriumperoxidisulfat gelöst in 10g Wasser, 10 g Wasserstoffperoxid (35%ig) und 20 g Mercaptoethanol gestartet . Innerhalb 7 Minuten steigt die Temperatur von 20°C auf 92°C. Ab der Maximaltemperatur wird bei 92°C Innentemperatur weitergerührt . 35 Nach 20 Minuten wird 0,75 g Azobis(2-Amidinopropan)dihydrochlorid (gelöst in 5 g Wasser) zugesetzt und 3 Stunden unter Rückfluss belassen. Mit 50%iger Natronlauge wird ein pH-Wert von 2,5 eingestellt. Man erhält eine klare Lösung. Bezogen auf die eingesetzten Menge des Terpens lassen sich mittels Head-Space-GC weniger als

- 19 -

40% freies Terpen im Produkt nachweisen d.h. mehr als 60% des eingesetzten Terpens sind copolymerisiert.

Vergleichsbeispiel 3: analog Terpen - Emulsion B aus WO 95/15296

5

Vergleichsbeispiel 4

Hier wird in Anlehnung an Beispiel 15 aus der US 5,756,624 gearbeitet.

4a) Das Gewichtsverhältnis der Monomere im resultierenden Polymer

10 (Maleinsäureanhydrid/Orangenterpen) beträgt 70%/30%

4b) Das Gewichtsverhältnis der Monomere im resultierenden Polymer

(Maleinsäureanhydrid/Orangenterpen) beträgt 80%/20%

In beiden Fällen wird eine feste braune Paste erhalten, die in Wasser unlöslich ist.

15 Diese Paste kann jedoch in wässriger Natronlauge teilweise gelöst bzw. dispergiert werden. Es wurden 20%ige wässrige Dispersionen des Polymers eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 5: Homopolyacrylsäure mit einem mittleren Molekulargewicht von Mw 2500.

20

Beispiel 2:

In einem Polymerisationskolben (mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler) werden 415,6 g Wasser, 188,8 g Acrylsäure, 47,2 g Natriummethallylsulfonat und 11,8

25 g einer Terpen-in-Wasser-Emulsion nach WO 95/15296 (Terpen - Emulsion B) vorgelegt, eine Stunde Stickstoff durchgeleitet, mit 8 g Natriumperoxidisulfat, 15 g Wasserstoffperoxid (35%ig) und 20 g Mercaptoethanol gestartet .

Innerhalb 10 Minuten steigt die Temperatur von 25°C auf 84°C . Ab der Maximaltemperatur wird bei 90°C Innentemperatur weitergerührt .

30 Nach 20 Minuten wird 1 g Azobis(2-Amidinopropan)dihydrochlorid (gelöst in 5 g Wasser) zugesetzt und 2 Stunden gerührt. Anschließend werden 15 g Wasserstoffperoxid (35%ig) zugefügt und 3 Stunden unter Rückfluss belassen. Man erhält eine klare Lösung. Mittels Head-Space-GC sind im Produkt nur noch 2 ppm freies Terpen nachweisbar. Der restliche Anteil ist copolymerisiert.

- 20 -

Beispiel 3:

Wie unter Beispiel 2. An Stelle der Terpen-in-Wasser-Emulsion wurden 1,7 g
Orangenterpen eingesetzt.

5 Man erhält eine klare Lösung.

Vergleichsbeispiel 6

Copolymer aus Acrylsäure und 20 Gew.% Natriummethallylsulfonat (NaMAS), mittleres

10 Molekulargewicht Mw 1900.

Vergleichsbeispiel 7

Wie unter Vergleichsbeispiel 2. Jedoch wurde anstelle einer Homopolyacrylsäure das

15 Produkt unter Vergleichsbeispiel 6 eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 8

Wie unter Vergleichsbeispiel. Jedoch wurde anstelle einer Homopolyacrylsäure das

20 Produkt unter Vergleichsbeispiel 6 eingesetzt.

- 21 -

Tabelle 1a:

Beispiel [B] / Vergleich [VB]	VB1	VB2	B1	VB3
analog Patent	EP 892838B1 bzw. WO 96/14092	EP 892838B1 bzw. WO 96/14092		WO 95/15296
Molekulargew. GPC (Mw)	2500	2500	2500	
Monomer	AcS	AcS	AcS	
Orangenterpen- anteil an der Formulierung [%]	14	6	6	14
P-Mac Standard Scaling - Quotient	4,8	1,5	1,2	< 40 Min.
DVK [%]	73	78	83	30
Organic Deposit	2	4	1	3
Bemerkung	Phasen- trennung	Phasen- trennung	Klare Lösung	Emulsion
wasserlöslich	Ja	Ja	Ja	Nein

Tabelle 1b:

Beispiel [B] / Vergleich [VB]	VB4a	VB4b	VB5
analog Patent	US 5756624	US 5756624	
Molekulargew. GPC (Mw)	Nicht bestimmt	nicht bestimmt	2500
Monomer	MSA/Terpen	MSA/Terpen	AcS
Orangenterpen- anteil an der Formulierung [%]	6	4	0
P-Mac Standard Scaling - Quotient	< 40 Min.	< 40 Min.	1,0
DVK [%]	32	37	82
Organic Deposit			
Bemerkung	Braune Dispersion in wässriger NaOH	Braune Dispersion in wässriger NaOH	Klare Lösung
wasserlöslich	Teilweise	Teilweise	Ja

- 22 -

Tabelle 2a:

Beispiel [B] / Vergleich [VB]	VB6	VB7	VB8
analog Patent	EP 818423A1, US 4455235	Analog EP 892838B1 oder WO 96/14092	Analog EP 892838B1 oder WO 96/14092
Molekulargew. GPC (Mw)	1900	1900	1900
Monomer	AcS/NaMAS	AcS/NaMAS	AcS/NaMAS
Orangenterpen- anteil an der Formulierung [%]	0	0,3	0,3
P-Mac Standard Scaling - Quotient	1,0	1,2	1,3
DVK [%]	87	85	85
Bemerkung	Klare Lösung	Trübe Lösung	Trübe Lösung

Tabelle 2b:

5

Beispiel [B] / Vergleich [VB]	B2	B3
Molekulargew. GPC (Mw)	1900	1900
Monomer	AcS/NaMAS	AcS/NaMAS
Orangenterpen- anteil an der Formulierung [%]	0,3	0,3
P-Mac Standard Scaling - Quotient	0,9	0,5
DVK [%]	86	85
Bemerkung	Klare Lösung	Klare Lösung

- 23 -

Ergebnisse der Dispergierversuche mit CaCO₃

Die folgende Tabelle 3 enthält Ergebnisse zur Wirksamkeit als Dispergiertmittel mit den Polymeren aus den Beispielen 1 und 2 sowie dem Vergleichsbeispiel 1.

5

Tabelle 3:

Produkt	Dosierung/ % atro/atro	Viskosität / mPa*s bei 100 U/min	CaCO ₃ %	pH-Wert
VB1	0,08	630	81	9,9
B1	0,08	289	81	9,9
B2	0,08	481	81	9,7

10 Die erfindungsgemäßen Beispiele mit dem Gehalt an Orangenterpen zeigen deutlich bessere Dispergiertleistungen als das Vergleichsbeispiel. Eine niedrigere Viskosität weist im Allgemeinen deutlich auf eine bessere Dispergierung der Teilchen.

Ergebnisse der Mahl-/Dispergierversuche mit CaCO₃

15

Die folgende Tabelle 4 zeigt die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Polymere als Mahlhilfsmittel

Tabelle 4

20

Produkt	Dosierung % atro/atro	Visk. / mPa s bei 100 U/min	CaCO ₃ %	pH- Wert	Teilchen % < 2 µm	Teilchen % < 1 µm
VB6	0,8	1850	76	9,9	93,5	71,6
B1	0,8	1220	76	9,8	91,3	70,1
B2	0,8	950	76	9,7	91,6	70,4

Die erfindungsgemäßen Polymerisate zeigen ein sehr gutes Verhalten bei der Verwendung als Mahlhilfsmittel. Der Vergleich mit einem üblichen Mahlhilfsmittelpolymer ergibt deutlich niedrigere Viskositäten der

25 Pigmentaufschlämmungen für die erfindungsgemäßen Copolymeren.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Copolymerisate aus
- 5 a) monoethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren und
- b) mindestens einer der folgenden, eine ungesättigte Doppelbindung enthaltenden copolymerisierbaren hydrophoben Komponenten
 - b1) ein acyclisches, monocyclisches und/oder bicyclisches Terpen,
 - b2) ein ungesättigter, offenkettiger oder zyklischer, normaler oder isomerer Kohlenwasserstoff mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen
 - b3) ein ungesättigter Fettalkohol oder eine ungesättigte Fettsäure mit jeweils 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und deren Ester und Amide mit gesättigten aliphatischen Alkoholen, Aminen und Säuren,
- 10 dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate durch radikalische Copolymerisation
- 15 der Komponenten a) und b) in wässriger Phase gebildet werden.
- 20 2. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren aus monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren bestehen.
- 25 3. Copolymerisate nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die säuregruppentragenden Monomere aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Vinylsigsäure, ausgewählt sind.
- 30 4. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die monoethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren aus monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren bestehen.
- 35 5. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuregruppen der Monomeren zu 1 bis 75 % neutralisiert sind.
6. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Säuregruppen der Monomeren zu 5 bis 30 % neutralisiert sind.

- 25 -

7. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die copolymerisierbare Komponente ein acyclisches Terpen und/oder ein monocyclischer und/oder bicyclischer Terpenkohlenwasserstoff ist.
- 5 8. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Komponente b) 0,001 bis 50 Gew.% beträgt.
9. Copolymerisate nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Komponente b) 0,01 bis 30 Gew.% beträgt.
- 10 10. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 40 Gew.% säuregruppenfreie, wasserlösliche Monomere c) enthalten sind.
11. Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein 15 gewichtsmittleres Molekulargewicht von kleiner oder gleich 500.000 g/mol aufweisen.
12. Copolymerisate nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein gewichtsmittleres Molekulargewicht zwischen 1.000 und 10.000 g/mol aufweisen.
- 20 13. Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Copolymeren gemäß Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate durch radikalische Polymerisation der Monomerkomponenten in wässriger Phase gebildet werden.
- 25 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der copolymerisierbaren Bestandteile im wässrigen Polymerisationsansatz 10 bis 70 Gew.% beträgt.
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente b) in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion, die aus einer hydrophoben Phase (Ölphase), mindestens einem Emulgator und Wasser gebildet wird, eingesetzt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalische Polymerisation in Gegenwart von Molekulargewichtsreglern durchgeführt wird.

- 26 -

17. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 12 zur Verhinderung von organischen, anorganischen und gemischt organisch/anorganischen Ablagerungen in wasserführenden Systemen.

5 18. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 17 in Brauch- oder Abwassersystemen, in Kühlkreisläufen, in Meerwasserentsalzungsanlagen, Umkehrosmoseanlagen und zur Aufarbeitung von Brackwasser und bei der Zuckergewinnung aus Zuckerrüben, insbesondere zur Behandlung wässriger Suspensionen mit geschnitzelten Zuckerrüben.

10 19. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 18 bei der Zuckergewinnung aus Zuckerrüben zur Behandlung wässriger Suspensionen mit geschnitzelten Zuckerrüben.

20. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate dem wasserführenden System in einer Menge von 0,1 bis 5000 ppm zugesetzt werden.

15 21. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate dem wasserführenden System in einer Menge von 1 bis 100 ppm zugesetzt werden.

22. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 12 als Hilfsmittel bei der Mahlung und Dispergierung von Pigmenten.

20 23. Verwendung der Copolymerisate nach Anspruch 1 bis 12 als Hilfsmittel in Reinigungs- und Waschmittelformulierungen sowie in Textil - und Lederbehandlungsprozessen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 03/06291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F220/06 C02F1/56 C14C9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 8, 17 April 1989 (1989-04-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 135940, "PRODUCING A COPOLYMER OF METHACRYLIC ACID WITH TERPENES" XP000180101 abstract & SU 1 435 580 A (BELORUSSIAN POLYTECHNIC INSTITUTE) 7 November 1988 (1988-11-07) ---</p>	1-10,13
A	<p>EP 0 219 043 A (BASF) 22 April 1987 (1987-04-22) cited in the application</p>	
A	<p>EP 1 209 198 A (SUMITOMO SEIKA CHEM. CO.) 29 May 2002 (2002-05-29)</p>	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 September 2003

Date of mailing of the international search report

15/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat

Application No

PCT/ci 03/06291

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
SU 1435580	A 07-11-1988	SU	1435580	A1	07-11-1988
EP 219043	A 22-04-1987	DE	3536931	A1	23-04-1987
		EP	0219043	A2	22-04-1987
EP 1209198	A 29-05-2002	JP	2000355614	A	26-12-2000
		EP	1209198	A1	29-05-2002
		CN	1370202	T	18-09-2002
		WO	0077093	A1	21-12-2000

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F220/06 C02F1/56 C14C9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 8, 17. April 1989 (1989-04-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 135940, "PRODUCING A COPOLYMER OF METHACRYLIC ACID WITH TERPENES" XP000180101 Zusammenfassung & SU 1 435 580 A (BELORUSSIAN POLYTECHNIC INSTITUTE) 7. November 1988 (1988-11-07)</p> <p>EP 0 219 043 A (BASF) 22. April 1987 (1987-04-22) in der Anmeldung erwähnt</p> <p>EP 1 209 198 A (SUMITOMO SEIKA CHEM. CO.) 29. Mai 2002 (2002-05-29)</p>	1-10,13
A		
A		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

4. September 2003

15/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/Er 03/06291

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
SU 1435580	A	07-11-1988	SU	1435580 A1		07-11-1988
EP 219043	A	22-04-1987	DE	3536931 A1		23-04-1987
			EP	0219043 A2		22-04-1987
EP 1209198	A	29-05-2002	JP	2000355614 A		26-12-2000
			EP	1209198 A1		29-05-2002
			CN	1370202 T		18-09-2002
			WO	0077093 A1		21-12-2000